

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-081778

(43)Date of publication of application : 26.03.1996

(51)Int.Cl. C23C 16/50  
C23C 16/54

(21)Application number : 06-221466

(71)Applicant : YUJHA MIKAKUTOU SEIMITSU  
KOGAKU KENKYUSHO:KK  
MORI YUZO

(22)Date of filing : 16.09.1994

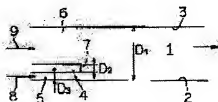
(72)Inventor : MORI YUZO

## (54) METHOD FOR CONTINUOUSLY FORMING FILM BY RADICAL CVD UNDER HIGH PRESSURE AND DEVICE THEREFOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To deposit the formed radical of a film forming element on a substrate and to obtain a thin film excellent in electrical and optical characteristics by forming a thin laminar flow of a reacting gas close to the substrate surface and joining a high-density neutral radical gas to the laminar flow to decompose the reacting gas.

CONSTITUTION: A partition plate 4 is provided in the gas passage 1 of a continuous film forming device at a minute distance from the surface 2 of a substrate. A reacting gas passage 5 is formed by partition plate 2 and the substrate surface 2, and a radical gas passage 6 is formed by the partition plate 4 and the wall surface on the other side. A laminar flow of the reacting gas is formed along the substrate surface 2 and joined to a radical gas current contg. the high-density neutral plasma formed in the high-pressure plasma at a confluence 7. The reacting gas is decomposed by the neutral radical diffused into the reacting gas, and the generated film forming element is deposited on the substrate surface 2 to continuously form a thin film. Consequently, a thin film with the internal defect and surface ruggedness reduced and excellent in electrical and optical characteristics is obtained.



(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 2 3 C 16/50

16/54

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-221466

(22)出願日 平成6年(1994)9月16日

(71)出願人 390020190

株式会社ユー・ハ味覚糖精密工学研究所

大阪府大阪市中央区神崎町4番12号

(71)出願人 000191593

森 勇藏

大阪府交野市私市8丁目16番9号

(72)発明者 森 勇藏

大阪府交野市私市8丁目16番9号

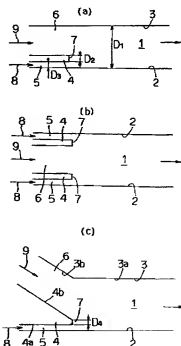
(74)代理人 弁理士 柳野 隆生

## (54)【発明の名称】 高圧下でのラジカルCVD法による連続成膜方法及びその装置

## (57)【要約】

【目的】 荷電粒子による基板の損傷及び基板の加熱による熱的損傷がないとともに、内部に欠陥や表面に凹凸が少なく、しかも反応ガスが分解されて生成したラジカル種同士が気相中で凝集することを抑制し、薄膜の電気的・光学的特性に優れ且つ高速成膜をすることが可能な高圧下でのラジカルCVD法による連続成膜方法及びその装置を提供する。

【構成】 基板表面の近傍に厚さ及び密度が均一かつ厚さの薄い反応ガスの層流を形成するとともに、数Torr〜数気圧の高圧プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガスを反応ガス層流の上層にその流れを乱さないように供給し、反応ガス中に拡散してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、膜形成元素を基板表面に堆積させて薄膜を連続的に形成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面の近傍に厚さ及び密度が均一且つ厚みの薄い反応ガスの層流を形成するとともに、数 $10^{-4}$  Torr 数気圧の高圧力プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガスを反応ガス層流の上層にその流れを乱さないように供給し、反応ガス中に拡散してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、膜形成元素を基板表面に堆積させて薄膜を連続的に形成することを特徴とする高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法。

【請求項2】 前記反応ガスを不活性ガスで希釈して供給してなる請求項1記載の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法。

【請求項3】 前記反応ガス層流とラジカルガス流を平行又は鋭角に合流させてなる請求項1又は2記載の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法。

【請求項4】 前記基板を反応ガスの流れ方向に対して順方向又は逆方向へ相対的に移動させてなる請求項1又は2又は3記載の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法。

【請求項5】 ガス流路の少なくとも一側壁面を基板表面で形成するとともに、ガス流路内であって基板表面に対して微小間隔を隔てて仕切板を配設し、該仕切板と基板表面とで反応ガス流路を形成し且つ該仕切板と基板表面と対面するガス流路の他側壁面とで若しくは一對の仕切板間でラジカルガス流路を形成し、前記仕切板の下流側端部を反応ガス流路とラジカルガス流路の合流部となし、反応ガス流路の上流側に膜形成元素を含む反応ガスの供給手段を設け、一方ラジカルガス流路の上流側に数 $10^{-4}$  Torr 数気圧の高圧力プラズマを発生させる高周波高電圧領域を形成するとともに、該領域に不活性ガス等のラジカル生成ガスの供給手段を設けてなり、高圧力の反応ガス及びラジカル生成ガスをガス供給手段からそれぞれ供給し、基板表面に沿って反応ガスの層流を形成するとともに、高圧力プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガス流を前記合流部で反応ガス層流に合流させ、反応ガス中に拡散してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、膜形成元素を基板表面に堆積させて薄膜を連続的に形成することを特徴とする高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜装置。

【請求項6】 前記仕切板を平行平板となして基板表面に対して平行に配設してなる請求項5記載の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜装置。

【請求項7】 前記仕切板の一面を基板表面に対して平行に配設し、他面を基板表面に対して鋭角を有する傾斜面となした請求項5記載の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜装置。

【請求項8】 前記仕切板がプラズマ発生用の電極を兼ねてなる請求項5又は6又は7記載の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜装置。

2

【請求項9】 前記基板をガス流路の流れ方向に対して順方向又は逆方向へ相対的に平行移動させてなる請求項5又は6又は7又は8記載の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法及びその装置に係わり、更に詳しくは荷電粒子による基板の損傷及び基板の加熱による熱的損傷がないとともに、内部に欠陥や表面に凹凸が少なく電気的・光学的特性の優れた薄膜を形成するための連続成膜方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、基板上に薄膜を作製する技術には、大別して物理的手法(Physical vapor deposition : PVD)と化学的手法(Chemical vapor deposition : CVD)があるが、電子工学の分野ではこの中でも化学的手法であるプラズマCVD法が特に注目されている。プラズマCVD法では、①プラズマ中で反応種である中性ラジカルやイオンを作るため基板の温度を自由に制御できること、②プラズマの高エネルギー状態を利用するため、通常困難な反応などに応用できること、等の利点がある。プラズマの励起、維持手段としては、直流電界、50/60 Hz 商用周波数から R. F. 電界、マイクロ波、ミリ波、光等が用いられている。現在のプラズマCVDは、1 Torr 以下の低圧力下で行われるのが一般的である。特に、最近では、E.C.R. (electron cyclotron resonance) プラズマを利用した高真空中( $10^{-7}$  ~  $10^{-10}$  Torr)でのプラズマCVDが行われている。

【0003】しかし、このような低圧プラズマ状態では、非平衡プラズマと呼ばれる電子温度のみが極めて高いプラズマができるが、プラズマ中に発生するイオン、電子のエネルギーも高く、電界によって高い運動エネルギーをもって直接基板に衝突することが考えられる。また、低圧であるために成膜速度は遅いといった問題がある。

【0004】また、従来のプラズマCVDでは、例えば多結晶シリコン(Si)薄膜を作製するために一般的に採用されている熱CVDにおいては1000~1200°Cの加熱が必要で、このような高温に曝していると基板と薄膜を構成する元素の相互拡散が生じ、基板と薄膜を構成する元素が相違する場合、基板に微量元素が含まれている場合には、薄膜に不純物が導入されるといった問題も有する。また、比較的低温の処理で多結晶シリコン薄膜を作製するには、先ずアルモファシリコン薄膜を作製した後、基板を600~700°Cに加熱処理してその結晶化を促進させていた。

【0005】このように、従来は基板上に作製した薄膜の結晶構造を制御するために、最低約600°C以上に基板を加熱する必要があった。そのため、基板として低融

3

点の素材は使用できないばかりでなく、基板に熱的損傷を与える可能性がある。また、反応ガスを直接励起してプラズマ状態とするため高電界を必要とし、それにより得られる荷電粒子は高い運動エネルギーを持ち、これらが基板に入射されて薄膜中若しくは基板に欠陥を生じさせるといった問題も有する。

【0006】そこで、本出願人は、特開平4-337076号公報にて開示される如く、数Torr-数気圧の高圧力下で発生及び維持の容易な不活性ガスからなるキャリアガスのプラズマを発生させ、それにより反応ガス分子を気相中若しくは基板上で分解、活性化して高密度の中性ラジカルを生成し、基板上に薄膜を成長させることにより、高速成膜を可能とするともに、多くの素材で熱的損傷が生じない300℃程度以下の温度に基板を加熱するだけで薄膜の多結晶化若しくは結晶化を可能にするプラズマ及びラジカルCVD法による高速成膜方法を既に提供している。つまり、この成膜方法は、プラズマ中で生成された不活性ガスの中性ラジカルや水素原子ラジカルを、そのラジカル生成ガスの流れによってプラズマ外の成膜部に輸送し、膜形成元素を含む反応ガスと混合することにより、反応ガスを気相中で分解し、低温基板に目的とする薄膜を高速成膜するのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、ガスの流れに乱れがあると、反応ガスが分解されて生成したラジカル種同士が気相中で凝集してクラスターあるいは粉になる。そのようなクラスターや粉が基板上に堆積すると、薄膜の内部に多数の欠陥が取り込まれ、また表面形状も凹凸の激しいものとなり、その結果、形成した薄膜の電気的・光学的特性が悪くなる。

【0008】そこで、本発明は前述の状況に鑑み、解決しようとするところは、プラズマ領域と成膜領域とを分離するといった基本的な技術的思想は前述の公報記載の成膜方法を採用しつつ、反応ガスが分解されて生成したラジカル種同士が気相中で凝集することを抑制し、薄膜の電気的・光学的特性に優れ且つ高速成膜をすることが可能な高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法及びその装置を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題解決のために、基板表面のみに膜形成元素を含む反応ガスを供給し、基板表面の近傍に厚さ及び密度が均一且つ厚さの薄い反応ガスの層流を形成するとともに、数Torr-数気圧の高圧力プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガスを反応ガス層流の上層にその流れを乱さないように供給し、反応ガス中に拡散してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、膜形成元素を基板表面に堆積させて薄膜を連続的に形成してなる高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法を提供する。

4

【0010】この場合、前記反応ガス層流とラジカルガス流を平行又は鋭角に合流させることと、また前記反応ガスを不活性ガスで希釈して供給してなることがより好ましい実施例である。更に、前記基板を反応ガスの流れ方向に対して順方向又は逆方向へ相対的に移動させることが実用的である。

【0011】また、連続成膜装置については、ガス流路の少なくとも一個側壁面を基板表面で形成するとともに、ガス流路内であって基板表面に対して微小間隔を隔てて仕切板を配設し、該仕切板と基板表面とで反応ガス流路を形成し且つ該仕切板と基板表面と対面するガス流路の他側壁面とで若しくは一對の仕切板間でラジカルガス流路を形成し、前記仕切板の下流側端部を反応ガス流路とラジカルガス流路の合流部となし、反応ガス流路の上流側に膜形成元素を含む反応ガスの供給手段を設け、一方ラジカルガス流路の上流側に数Torr-数気圧の高圧力プラズマを発生させる高周波高電界領域を形成するとともに、該領域に不活性ガス等のラジカル生成ガスの供給手段を設けてなり、高圧力の反応ガス及びラジカル生成ガスを供給手段からそれぞれ供給し、基板表面に沿って反応ガスの層流を形成するとともに、高圧力プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガス流を前記合流部で反応ガス層流に合流させ、反応ガス中に拡散してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、膜形成元素を基板表面に堆積させて薄膜を連続的に形成してなる高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜装置を構成した。

【0012】ここで、前記仕切板を平行平板となして基板表面に対して平行に配設してなること、又は前記仕切板の一面を基板表面に対して平行に配設し、他面を基板表面に対して鋭角を有する傾斜面となしたことで、そして前記仕切板がプラズマ発生用の電極を兼ねることと、更に前記基板をガス流路に対して流れ方向に対して順方向又は逆方向へ相対的に平行移動させることが好ましい実施例である。

【0013】

【作用】以上の如き内容からなる本発明の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法及びその装置は、プラズマ発生領域、即ちラジカル生成領域と、成膜領域とを分離し、基板表面のみに膜形成元素を含む反応ガス（原料ガス）を供給し、基板表面の近傍に厚さ及び密度が均一且つ厚さの薄い反応ガスの層流を形成した状態で、プラズマ発生領域で発生された数Torr-数気圧の高圧力プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガスを、前記反応ガスの層流の上層に反応ガスの流れを乱さないように平行又は鋭角に合流させて、ラジカルガス中の中性ラジカルによって反応ガスを分解し、その結果生成された膜形成元素のラジカル種を基板表面に堆積させて成膜するのである。この場合に、基板を反応ガスの流れ方向に対して順方向又は逆方向へ相対

的に移動させることによって、広面積又は連続的な成膜が可能となる。

【0014】ここで、反応ガスを不活性ガスで希釈して基板表面に供給することが重要である。その希釈作用を以下に説明する。

①大気圧におけるガス分子の平均自由行程は数100nmであるため、反応ガスの濃度が濃い場合、それらが分解されて生成したラジカル種同士が気相中で凝集してクラスタあるいは粉になる。そのようなクラスタや粉が基板上に堆積すると、薄膜の内部に多数の欠陥が取り囲まれ、また表面形状も凹凸の激しいものとなり、その結果、電気的・光学的特性の悪い膜しか得られない。従って、反応ガスを予め不活性ガスで希釈し、反応ガスの平均自由行程を十分長くすれば、気相中でのラジカル種の凝集を抑制することが可能となる。

②反応ガスの濃度が濃い場合、プラズマ発生領域から輸送されてきた中性ラジカルの数に対して、反応ガス分子の数の方が多くなり、その結果、供給した反応ガスの一部しか分解されないため、高価な反応ガスの利用効率が低くなる。従って、反応ガスを予め不活性ガスで希釈することによって、反応ガスの利用効率を向上させることが可能となる。

【0015】

【実施例】次に本発明の詳細を添付図面に示した実施例に基づいて説明する。図1は本発明の成膜原理を示す概念図であり、図中1はガス流路、2は基板表面、3はガス流路1の壁面、4は仕切板、5は反応ガス流路、6はラジカルガス流路をそれぞれ示している。

【0016】ここで、「反応ガス」とは、膜形成元素を含む原料ガスのことであり、適宜不活性ガス等を混合したものを総称して反応ガスという。また、「ラジカルガス」とは、不活性ガス等のラジカル生成ガスをプラズマ中で分解あるいは励起して生成した中性ラジカルを含むガスのことである。例えば、基板上にシリコン薄膜を形成する場合には、反応ガスとしてシランガス(SiH<sub>4</sub>、原料ガス)とHeの混合ガスを用い、ラジカル生成ガスとしてHeとH<sub>2</sub>の混合ガスを用いた。この場合のラジカルガスは、励起状態のHe原子ラジカルと水素原子ラジカル(水素原子の基底状態を含む)及び中性粒子(励起されないHe原子、水素分子)の混合状態である。

【0017】本発明の高圧力下でのラジカルCVD法による連続成膜方法は、基板表面のみに膜形成元素を含む反応ガスを供給し、基板表面の近傍に厚さ及び密度が均一且つ厚さの薄い反応ガスの層流を形成するとともに、数Torr〜数気圧の高圧力プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガスを反応ガス層流の上層にその流れを乱さないように供給し、反応ガス中に拡散してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、膜形成元素を基板表面に堆積させて薄膜を連続的に形成する

ことを要旨としている。

【0018】また、本発明の連続成膜装置の第1実施例は、図1(a)に示すように、平行偏平なガス流路1を基板表面2とそれに対向する壁面3とで形成するとともに、ガス流路1内であって基板表面2に対して微小間隔を隔てて仕切板4を配設し、該仕切板4と基板表面2とで反応ガス流路5を形成し且つ該仕切板4と基板表面2と対面するガス流路1の側壁面3とでラジカルガス流路6を形成し、前記仕切板4の下流側端部を反応ガス流路5とラジカルガス流路6の合流部7となし、反応ガス流路5の上流側に膜形成元素を含む反応ガスの供給手段8を設け、一方ラジカルガス流路6の上流側に数Torr〜数気圧の高圧力プラズマを発生させる高周波電界領域(図示せず)を形成するとともに、該領域に不活性ガス等のラジカル生成ガスの供給手段9を設けてなり、高圧力の反応ガス及びラジカル生成ガスをガス供給手段8、9からそれぞれ供給し、基板表面2に沿って反応ガスの層流を形成するとともに、高圧力プラズマ中で生成した高密度の中性ラジカルを含むラジカルガスを前記合流部7で反応ガス層流と合流させ、反応ガス中に拡散してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、膜形成元素を基板表面2に堆積させて薄膜を連続的に形成することを特徴としている。

【0019】ここで、本発明において基板表面2の近傍に反応ガスの薄い層流を形成し、その上層に反応ガスの流れを乱さないようにラジカルガスの流れを形成することが重要である。本実施例では、平行偏平なガス流路1の幅D<sub>1</sub>を100μmに設定し、仕切板4の厚さD<sub>2</sub>は10〜20μmであり、また反応ガス流路5の幅D<sub>3</sub>は10〜20μmとしている。

【0020】そして、ラジカル生成ガスの供給手段9から数Torr〜数気圧のラジカル生成ガスを、1.0MH<sub>2</sub>〜1.00GH<sub>2</sub>の高周波電界を印加したプラズマ発生領域に供給して高圧力プラズマを発生させ、プラズマ中で生成されたラジカルガスをガス流路に伴ってラジカルガス流路6に供給し、反応ガス流路5に供給した反応ガス流と前記合流部7で平行に混合し、該合流部7よりも下流側の成膜領域で反応ガスを分解して基板表面2に堆積させるのである。

【0021】本発明の連続成膜装置の第2実施例は、図1(b)に示すように、ガス流路1を平行に配した一対の基板表面2、2で形成し、各基板表面2に対して微小間隔を隔てて仕切板4を配設し、該仕切板4と基板表面2とで反応ガス流路5を形成し且つ両仕切板4、4間でラジカルガス流路6を形成したものであり、各反応ガス流路5に供給手段8から反応ガスを供給するとともに、ラジカルガス流路6に供給手段9からラジカル生成ガスをプラズマ発生領域を通過させ、生成したラジカルガスを供給し、各仕切板4の下流側端部の合流部7で合流させ、その下流側で前記同様に各基板表面2に薄膜を形成

するのである。

【0022】本発明の連続成膜装置の第3実施例は、図1(c)に示すように、ガス流路1を基板表面2とそれに向向する壁面3の平行面3aとで形成するとともに、ガス流路1内であって基板表面2に対して微小間隔を隔てて仕切板4の平面部4aを配設して反応ガス流路5を形成し、該平面部4aに対して鋭角に設定した仕切板4の傾斜部4bと、壁面3に該傾斜部4bと平行に形成した傾斜面3bとでラジカルガス流路6を形成したものである。ここで、前記仕切板4の下流側先端部は、鋭角を有するナイフエッジとなっており、その先端部の幅D<sub>1</sub>は10〜20μmに設定し、下流側端部は合流部7となっている。従って、反応ガス流路5に供給され基板表面2の近傍に形成された反応ガスの薄い増層と、ラジカルガス流路6に供給されたラジカルガス流とは合流部7で鋭角に合流し、その下流側で前記同様に各基板表面2に薄膜を形成するのである。

【0023】前述の実施例において、ガス流路1に沿って反応ガスの流れ方向に対して順方向又は逆方向へ基板Sを相対的に平行移動させることにより、大きな面積を連続的に成膜することが可能となる。この場合、基板Sは弾性を有するガラス板や金属板若しくは合成樹脂板等の剛性板であっても、また可撓性を有する高分子フィルムや金属フィルム等の可撓性フィルムであってもよい。剛性板ではその有効面積にわたって平行移動させ、可撓性フィルムでは一対のドラムに巻き取って成膜領域に連続的に繰り送ることによって連続的に成膜するのである。

【0024】次に、図2〜図4に示した第1実施例に基づく具体的な成膜装置について説明する。図示したものは、本発明に係る成膜原理を実証するための実験装置であって、基板Sは固定して成膜するが、本発明は図示した実施例に限定されるものではない。

【0025】本成膜装置は、立設した石英ガラス管10の上下端を上フランジ板11と下フランジ板12とで閉止し、下フランジ板12の上面には筒状の導電体13を固定するとともに、導電体13の中心部に絶縁体14を介在させて円柱状の中心電極体15を固定し、前記導電体13の上端に固定した電極板16の中心孔17に前記中心電極体15の先端を臨ませている。また、前記電極板16の上面には上下方向に貫通した平行な間隙を有する成膜部18を取り付け、該成膜部18の間隙内の一側面には基板Sを取り付け、残余の空間をガス流路1となし、該ガス流路1の下端は前記中心孔17に臨ませている。また、基板表面2に対して下流寄りに配したスベース4aを介して仕切板4aを固定し、基板表面2と仕切板4との間に形成された反応ガス流路5に、成膜部18及び基板Sを貫通して反応ガスの供給手段8としての反応ガス供給管20を接続している。更に、前記導電体13と中心電極体15との間に形成された空間部には下フランジ板12に貫通したラジカル生成ガスの供給手段9として

のラジカル生成ガス供給管21を接続している。

【0026】そして、前記中心電極体15に高周波高電圧を印加し、一方、電極板16及び導電体13を接地し、好ましくは下フランジ板12を導電性材料で形成し、該下フランジ板12に導電体13及び電極板16を電気的に接続した状態で下フランジ板12を接地し、中心電極体15の先端と電極板16の中心孔17の間に高周波高電圧領域を形成する。そこで、前記ラジカル生成ガス供給管21から1気圧程度のラジカル生成ガスを導電体13と中心電極体15の間の空間部に供給すると、高周波高電圧領域でラジカル生成ガスに基づく高圧プラズマが発生し、このプラズマ発生領域Pで生成された中性ラジカル等は、中心孔17を通してラジカルガス流路6に供給される。一方、反応ガス供給管20から供給された反応ガスは、基板表面2と仕切板4間の反応ガス流路5を通して基板表面2に沿った厚の薄い増層となす。ここで、反応ガスの圧力は、ラジカル生成ガスの圧力と一致若しくは若干高く設定する。そして、前記上フランジ板11には排気管22が接続され、図示しないロータリーポンプ等の排気手段が接続され、石英ガラス管10の内部が排気される。

【0027】また、プラズマの発生によって導電体13、電極板16及び中心電極体15が加熱されるので、導電体13及び中心電極体15を水冷するための冷却管23を内部に配置している。更に、高圧プラズマの発生状態を確認するため、導電体13の内外に貫通した覗き窓24と、上フランジ板11であって成膜部18のガス流路1の直上に覗き窓25を設けている。

【0028】図5は、第3実施例に基づく具体的な成膜装置の要部を示し、本成膜装置は基本的に前述の図2〜図4に示した第1実施例に基づく成膜装置と同様であるが、成膜部18の構造が相違するのである。即ち、本成膜装置の成膜部18は、その間隙内の一側面に基板Sを取り付け、残余の空間をガス流路1となし、断面略三角形の仕切板4の平面部4aを基板表面2に対して微小間隔を隔てて配設して反応ガス流路5を形成し、該平面部4aに対して鋭角に設定した仕切板4の傾斜部4bと、ガス流路1の他側壁面3に該傾斜部4bと平行となるように欠欠形成した傾斜面3bとでラジカルガス流路6を形成したものである。

【0029】次に、本発明の成膜装置におけるガスの供給系及び排気系について図6に基づき簡単に説明する。ガスの供給系は、前記反応ガスの供給手段8とラジカル生成ガスの供給手段9及び窒素ガス等のバージ用ガスの供給手段26からなり、ガスの排気系は、大気圧以下は大気圧以上のガスを排気し且つ危険な原料ガスを処理する機能を備えた排気手段27からなる。前記反応ガスの供給手段8は、本実施例ではシランガスボンベ28からフィルター29、ダイヤフラム式調整弁30、開閉弁31、フィルター32、流量計33、ニードル弁34及び

び逆止弁35を直列に接続して反応ガス供給管20に接続するとともに、ヘリウムガスボンベ36からダイアフラム式調整弁37と流量計38を介して反応ガス供給管20に接続し、シランガスとヘリウムガスの流量を調節し、混合比率を設定して反応ガス流路5に供給することが可能である。また、ラジカル生成ガスの供給手段9は、本実施例ではヘリウムガスボンベ39からフィルタ40、ダイアフラム式調整弁41及び開閉弁42を介してラジカル生成ガス供給管21に接続するとともに、水素ガスボンベ43からダイアフラム式調整弁44、逆止弁45、流量計46、ニードル弁47及び開閉弁48を介してラジカル生成ガス供給管21に接続し、ヘリウムガスと水素ガスの流量を調節し、混合比率を設定してラジカルガス流路6に供給することが可能である。

【0030】また、バージ用ガスの供給手段26は、窒素ガスボンベ49からダイアフラム式調整弁50、逆止弁51及び開閉弁52を介してシランガスボンベ28とフィルタ29との間に接続し、通常は開閉弁52を閉じておき、シランガスを使用する前に配管内の空気(酸素)を窒素に置換し、またシランガスを使用した後に配管内のシランガスを窒素に置換する際に、開閉弁53を開いて使用するのである。

【0031】また、排気手段27は、排気管22に接続した配管を分岐し、一方を開閉弁53を介してロータリーポンプ54に接続し、更に開閉弁55を介してシランガスの除外装置56に接続して排気し、他方をフィルタ57及び開閉弁58を介して流量計59に接続し、更に開閉弁60を介して前記除外装置56に接続して排気するものである。ここで、成膜装置内の圧力、即ち石英ガラス管10内の圧力を大気圧以下に設定して成膜を行う場合には、開閉弁58、60を閉じ、開閉弁53、55を開いてロータリーポンプ54で強制排気し、大気圧以上に設定して成膜を行う場合には、逆止開閉弁53、55を閉じ、開閉弁58、60を開いて自然排気するのである。また、前記排気管22は、通常は閉じておく開閉弁61を介して反応ガス供給管20にも接続し、開閉弁61を開くことでシランガスの配管内を排気できるようにしている。

【0032】本実施例では、反応ガスとして、シランガスとヘリウムガスの混合ガスを用いるが、更に水素ガスを混合して用いることができるように、前記反応ガス供給管20は、開閉弁62を介して水素ガスボンベ43に接続されたニードル弁47と開閉弁48との間に接続されている。このように配管することで、開閉弁62を開けば反応ガスとして、シランガスとヘリウムガス及び水素ガスの混合ガスを利用することが可能となる。

【0033】また、前記ロータリーポンプ54は、開閉弁63を介してシランガスボンベ28に接続されたダイアフラム式調整弁30と開閉弁31との間に接続され、開閉弁63を開くことでシランガスの排気、またロー

タリーポンプ54内のガスを窒素ガスで置換できるようにしている。

【0034】次に、前述の第1実施例に基づく成膜装置によって実際に基板表面2にシリコン薄膜を形成する場合を説明する。まず、反応ガス流路5とラジカルガス流路6の合流部7における流れの状態を計算機シミュレーションで調べ、仕切板4の厚さ及び反応ガス流路5とラジカルガス流路6の幅の最適化を行った。図7は、仕切板4の厚さを50 $\mu$ m、反応ガス流路5の幅を20 $\mu$ m、ラジカルガス流路6の幅を100 $\mu$ mとして、ラジカルガスの流れを示している。この場合、合流部7で大きな渦流が発生していることが判り、ラジカルガス流が反応ガスの層流を乱すことが推測される。一方、図8は、仕切板4の厚さを20 $\mu$ m、反応ガス流路5の幅を20 $\mu$ m、ラジカルガス流路6の幅を100 $\mu$ mとして、ラジカルガスの流れを示し、この場合は合流部7で渦流が発生しないことが判った。しかし、仕切板4の厚さが20 $\mu$ mの場合でも流線の間隔をもっと細かく刻めば、小さい渦流は発生するが、反応ガスの層流を乱さない程度であると推測できる。実際に、仕切板4の厚さが50 $\mu$ mのときに得られた薄膜よりも20 $\mu$ mの場合の方が、成膜速度も速く、表面の凹凸も少ないことが判った。そこで、本実施例では、仕切板4の厚さを20 $\mu$ mに設定して以下の成膜を行った。

【0035】また、実際の成膜に先立ち、ヘリウムと水素の混合ガスからなるラジカル生成ガスを用いた大気圧プラズマを発生させ、混合割合を変化させてシランの分解量を調べた。シランの分解量は、基板表面へのシリコンの堆積量( $\mu$ m))を測定して調べた。図9はその結果を示し、水素濃度が約70%以上の場合においてシランの分解量が多くなることを示し、シランの分解にはヘリウムと水素を混合したラジカル生成ガスを用いることが有効であることが確認された。尚、ヘリウム等の不活性ガスは、プラズマの発生を容易にし且つその維持も安定化するとともに、寿命の比較的に長い安定状態の中性ラジカルを生成する上で不可欠であるので、ヘリウムの濃度は10~30%に設定することが好ましい。

【0036】そして、膜形成元素としてシリコンを含むシランガスを主体とした反応ガスを基板表面の近傍に流すとともに、ヘリウムと水素を混合したラジカル生成ガスをプラズマ発生領域を通過させて生成したラジカルガスを反応ガスの層流の上層に平行に流してシリコン薄膜の成膜を行った。成膜条件によらず、反応ガスとラジカルガスの合流部から下流に向かって基板にしっかり付着したシリコン薄膜が得られた。この場合の成膜条件を以下の表に示す。

【0037】

11  
成 膜 条 件

ラジカル生成ガス |  $\text{He} + \text{H}_2$  (10%)  
同 流量 | 2リットル/分 (185 m/s)

反応ガス |  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{He} + \text{SiH}_4$   
同 流量 | 5cc/分 (4 m/s)

仕切板の厚さ | 20  $\mu\text{m}$

反応ガス流路の幅 | 20  $\mu\text{m}$

投入電力 | 100 W

成膜時間 | 10~30分

【0038】この成膜によって、反応ガスとして、純粋なシラン（ヘリウムで希釈しないこと）を用いて成膜した場合、シランの利用効率は数%以下であることが判った。また、最大成膜速度は約5 nm/sであった。

【0039】一方、反応ガスとして、シランをヘリウムで10%に希釈した混合ガス（ヘリウム：90%、シラン：10%）を用いた場合、供給したシランの約70%が分解し、成膜に寄与した。この場合の最大成膜速度は約7 nm/sであった。また、シランをヘリウムで2.5%に希釈した混合ガス（ヘリウム：97.5%、シラン：2.5%）を用いた場合、供給したシランの略全てが分解し、成膜に寄与した。この場合の最大成膜速度は約2 nm/sであった。これらの結果は図10に示し、このグラフの横軸はシランガス合流部からの距離であり、縦軸は成膜速度である。

【0040】以上のことから、シランガスをヘリウムで希釈することによって、シランの利用効率が大幅に高め得るとともに、最大成膜速度も向上することが判った。また、シランガス合流部からの距離に応じて成膜速度を制御でき、シランガスの濃度を下げれば合流部から比較的遠い距離まで略均一厚さの成膜ができることが判った。実際には、ヘリウムで希釈したシランの濃度を2~20%の範囲内に設定すれば、効率良く成膜を行えるのである。一般的に、反応ガスとして、膜形成元素を含む原料ガスを不活性ガスで希釈することは有効であると言える。

【0041】次に、本発明の技術的思想に基づく連続成膜装置の各種変形例について簡単に説明する。図11は、長尺の可換性フィルムFの表面に連続的に薄膜を形成する装置を示し、導電体13と中心電極体15との関係は図2に示した装置と同様であるが、電極板16と成膜部18を変形して図1(c)に示した第3実施例と同様なガス流路1を形成し、更に可換性フィルムFの送り機構を付加したものである。この場合、前記導電体13の

12

上面64は同一平面となし、該上面64に平行平板状の電極板16aと、該電極板16aよりも肉厚の平行平板状の電極板16bとを、互いの端縁を対向させて固定している。一方の電極板16aの上面は前記壁面3の平面3aに対応し、端縁上面に切欠形成した鋭角のナイフエッジ状の斜面は傾斜面3bに対応している。他方の電極板16bの上面は前記仕切板4の平面部4aに対応し、端縁下面に切欠形成した鋭角のナイフエッジ状の斜面は傾斜面4bに対応している。そして、前記各電極板16a、16bと平行であり且つ所定間隔を設けてガイド部材65を配設し、該ガイド部材65の下面は平面状の摺動面66となっている。そこで、ガイド部材65の両側一对のドラム67、68を配置し、両ドラム67、68に巻回した可換性フィルムFの中間部をガイド部材65の摺動面66に密着させている。

【0042】ここで、可換性フィルムFと電極板16bの平面部4aとの間には微小な間隙を有し、該間隙が前記反応ガス流路5となり、また電極板16aの傾斜面3bと電極板16bの傾斜面4bとの間隙が前記ラジカルガス流路6となり、ラジカルガス流路6の下方開口部は前記中心電極体15の先端に対峙している。この場合、反応ガスは可換性フィルムFと電極板16bの間に供給され、ラジカルガスは両電極板16a、16bの間隙から供給され、一方のドラム67から他方のドラム68へ可換性フィルムFを反応ガスの流れ方向と同じ順方向へ繰り送ることによって、その下面に連続的に薄膜を形成するのである。また、ドラム67、68は逆回転させれば、反応ガスの流れ方向と逆方向へ可換性フィルムFを移動させることが可能である。その他の構成は前記同様であるので、同一構成には同一符号を付してその説明は省略する。

【0043】図12は、同時に二つの可換性フィルムF1、F2の表面に連続的に薄膜を形成することが可能な装置の要部を示し、本成膜装置の基本構成は、図1(b)に示した第2実施例に対応するものである。本成膜装置は、一对の反対称なガイド部材69、70を対向させて配設し、それぞれの平行な摺動面69a、70aと端部側ヘチーパー状に並置した傾斜した摺動面69b、70bとでガス流路1を形成し、各傾斜した摺動面69b、70bには所定間隔を隔てて電極を兼ねた仕切板71、72を配設するとともに、各ガイド部材69、70の摺動面に沿って前記同様にドラム67、68に巻回された可換性フィルムF1、F2の中間部を密着させたものである。そして、両仕切板71、72に高周波高電圧を印加すると、その間隙が狭まった先端部に高周波高電界領域（プラズマ発生領域P）が形成される。その他の構成は前記同様であるので、同一構成には同一符号を付してその説明は省略する。

【0044】図13は、同時に二枚の副性を有する基板S1、S2の表面に連続的に薄膜を形成することが可能



13

な装置の要部を示し、本成膜装置の基本構成は、図1(c)に示した第3実施例に対応するものである。本成膜装置は、先端の断面形状がテーパ状を有し、他は平行な平面部を有する主電極73と、該主電極73の先端部に所定間隔を隔てて且つ互いに所定の間隔を隔てて配設した一対の副電極74、75とで電極部を構成し、前記主電極73のテーパ状の各斜面73a、73bと副電極74の先端の斜面74a及び副電極75の先端の斜面75aを略平行に設定し、更に主電極73の側面平面部と副電極74の平面部に対して所定間隔を隔てて平行に基板S1を配するとともに、主電極73の側面平面部と副電極75の平面部に対して所定間隔を隔てて平行に基板S2を配したものである。ここで、前記副電極74、75と各基板S1、S2の間が反応ガス流路5となり、主電極73の各斜面73a、73bと副電極74、75の各斜面74a、75aの間がラジカルガス流路6となる。そして、前記主電極73に高周波高電圧を印加し、副電極74、75は接地し、主電極73の先端部にプラズマ発生領域Pが形成される。また、基板S1、S2は電極体に対して平行に相対的移動可能である。その他の構成は前記同様であるので、同一構成には同一符号を付してその説明は省略する。

【0045】図14は、広い面積の膜性を有する基板Sの表面に連続的に薄膜を形成することが可能な装置の要部を示し、本成膜装置の基本構成は、図1(c)に示した第3実施例に対応するものである。本成膜装置は、電極ブロック76の平面部77に開口し且つ該平面部77に対して鋭角に傾斜したスリット状の反応ガス流路5とラジカルガス流路6を略平行に形成し、平面部77に対して所定間隔を隔てて平行に基板Sを配設したものである。また、反応ガス流路5はラジカルガス流路6よりも上流側に開口している。反応ガス流路5とラジカルガス流路6とによって分断された電極ブロック76の各小ブロックを下流側から順に76a、76b、76cとし、各小ブロックは電気的に絶縁されている。そして、小ブロック76aと76b間に高周波高電圧を印加して、ラジカルガス流路6の平面部77に開口した部分のプラズマ発生領域Pで高周波プラズマが発生し、生成したラジカルガスが基板Sと平面部77の間を流れてきた反応ガスと合流し、その合流部7の下流で薄膜が形成される。この場合、基板Sと電極ブロック76とを相対的に平行移動させることで、基板Sの大きい面積に連続的に薄膜を形成することができる。

【0046】図15は、図14に示した成膜装置の電極ブロック76をタンデムに配した構造のものであり、各電極ブロックを78、79、80で示している。尚、図示しないが、各電極ブロック78、79、80は、それぞれ電気的に絶縁している。本成膜装置の成膜原理は前記同様であるが、前述の各電極ブロックを7

14

8、79、80の反応ガス流路5及びラジカルガス流路6と同時にガスを供給するのではなく、例えば電極ブロック78にガスを供給して一定時間成膜を行い、その後電極ブロック79のガス供給を止めて次の下流側の電極ブロック79にガス供給を開始し、一定時間成膜を行うというように、各電極ブロック体での成膜を順番に行うのである。従って、原理的には基板Sを移動させなくても大面積の成膜が可能である。但し、薄膜の均一性を向上させる目的で、基板Sを相対的に移動させる機構を設けることが好ましい。その他の構成は前記同様であるので、同一構成には同一符号を付してその説明は省略する。

【0047】

【発明の効果】以上に示した本発明の高圧下でのラジカルCVD法による連続成膜方法及びその装置によれば、プラズマ発生領域、即ちラジカル生成領域と、成膜領域とを分離し、基板表面のみに膜形成元素を含む反応ガス（原料ガス）を供給し、基板表面の近傍に厚さ及び密度が均一且つ厚さの薄い反応ガスの層流を形成した状態で、プラズマ発生領域で発生させた数 Torr〜数気圧の高圧プラズマ中で生成した高濃度の中性ラジカルを含むラジカルガスを、前記反応ガスの層流の上層に反応ガスの流れを乱さないように平行又は鋭角に合流させて、反応ガス中へ散放してきた中性ラジカルによって反応ガスを分解し、その結果生成された膜形成元素のラジカル種を基板表面に堆積させて成膜するので、基板を直接プラズマに曝す、即ち高いエネルギーの荷電粒子による欠陥等の損傷を導入せず且つ300℃以下の低温度で成膜を行えるとともに、反応ガスが分解されて生成したラジカル種同士が気相中で凝集することを抑制し、その結果気相中でクラスタや粉の発生を防止し、電気的・光学的特性に優れた薄膜を基板表面に高速成膜することができる。

【0048】この場合に、基板を反応ガスの流れ方向に対して順方向又は逆方向へ相対的に移動させることによって、広面積又は連続的な成膜ができ、極めて実用的である。

【0049】また、反応ガスを不活性ガスで希釈して基板表面に供給すれば、反応ガス（原料ガス）の濃度が低くなり、ラジカル種同士が気相中で凝集してクラスタあるいは粉になって基板表面に堆積することを確実に抑制することができる。また、高価な後処理が必要な反応ガスの利用効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の成膜装置の基本構成を示す原理図であり、(a)は反応ガス流とラジカルガス流を平行に合流させて一枚の基板表面に成膜する場合、(b)は反応ガス流とラジカルガス流を平行に合流させて同時に二枚の基板表面に成膜する場合、(c)は反応ガス流とラジカルガス流を鋭角に合流させて一枚の基板表面に成膜する場合を

示している。

【図 2】本発明の成膜装置の実施例を示す断面図である。

【図 3】同じく要部の拡大断面図である。

【図 4】図 3 の要部の拡大断面図である。

【図 5】本発明の成膜装置の他の実施例を示す要部の拡大断面図である。

【図 6】ガスの供給系と排気系を示す配管図である。

【図 7】反応ガス流とラジカルガス流を平行に合流させる場合におけるラジカルガス流の計算機シミュレーションの結果を示す流線図である。

【図 8】同じく仕切板を薄くした場合の流線図である。

【図 9】ラジカル生成ガス中のヘリウムと水素の混合比に対するシリコン堆積量の変化を示すグラフである。

【図 10】シランガスをヘリウムで希釈した場合におけるシランガス合流部からの距離の変化によるシリコン膜の成膜速度を示すグラフである。

【図 11】可換性フィルムの表面に連続的に成膜する装置の要部断面図である。

【図 12】同じく二枚の可換性フィルムの表面に同時に連続的に成膜する装置の要部断面図である。

【図 13】二枚の基板の表面に同時に連続的に成膜する装置の要部断面図である。

【図 14】大面積の基板の表面に連続的に成膜する装置の要部断面図である。

【図 15】同じくタンデム型の成膜装置の要部断面図である。

【符号の説明】

S, S1, S2 基板

F, F1, F2 可換性フィルム

1 ガス流路

2 基板表面

3 壁面

3a 平行面

3b 傾斜面

4 仕切板

4a 平面部

4b 傾斜部

5 反応ガス流路

6 ラジカルガス流路

7 合流部

8 反応ガスの供給手段

9 ラジカル生成ガスの供給手段

10 石英ガラス管

11 上フランジ板

12 下フランジ板

13 導電体

14 絶縁体

15 中心電極体

16 電極板

17 中心孔

18 成膜部

19 スペース

20 反応ガス供給管

21 ラジカル生成ガス供給管

22 排気管

23 冷却管

24, 25 覗き窓

26 パージ用ガスの供給手段

27 排気手段

28 シランガスボンベ

29, 32, 40, 57 フィルター

30, 37, 41, 44, 50 ダイアフラム式調整弁

31, 42, 48, 52, 53, 55, 58, 60, 6

1, 62, 63 開閉弁

33, 38, 46, 59 流量計

34, 47 ニードル弁

35, 45, 51 逆止弁

36, 39 ヘリウムガスボンベ

43 水素ガスボンベ

49 窒素ガスボンベ

54 ロータリーポンプ

56 除外装置

64 上面

65 ガイド部材

66 摺動面

67, 68 フラム

69, 70 ガイド部材

71, 72 仕切板

73 主電極体

74, 75 副電極体

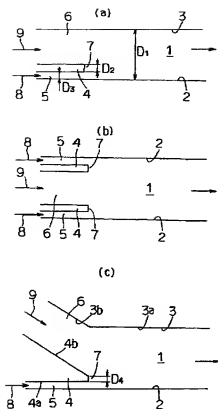
76 電極ブロック体

40 76a, 76b, 76c 小ブロック

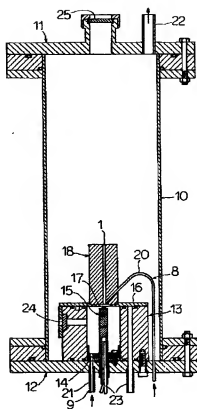
77 平面部

78, 79, 80 電極ブロック体

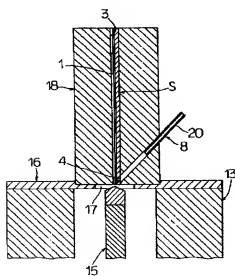
【図1】



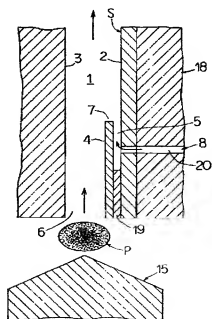
【図2】



【図3】

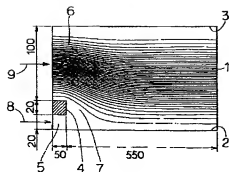


【図4】

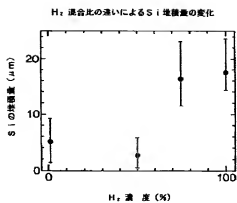




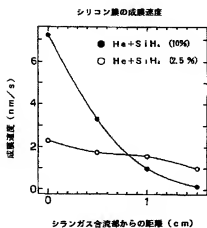
【図8】



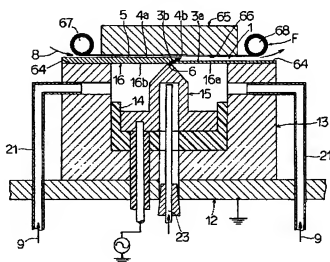
【図9】



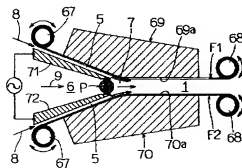
【図10】



【図11】



【図12】



【図15】

